

471. S. Paschkowezky: Ueber einige aromatische secundäre Harnstoffchloride und quaternäre Harnstoffe.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

W. Michler¹⁾ hat aus dem Diphenyl-, Methylphenyl- und Aethyl-phenylamin mit Chlorkohlenoxyd das Diphenyl-, Methylphenyl- und Aethylphenylharnstoffchlorid: $(C_6H_5)_2N - COCl$, $C_6H_5 > N - COCl$, CH_3 , $C_6H_5 > N - COCl$ zuerst dargestellt und sie näher untersucht.
 C_2H_5

In neuerer Zeit berichtete O. Kym²⁾ über zwei andere und zwar normal aromatische Harnstoffchloride, das Phenyl- β -naphtylharnstoffchlorid, $C_{10}H_7 > N - COCl$ und Di- β -naphtylharnstoffchlorid, $C_{10}H_7 > N - COCl$. Sie wurden aus dem Phenyl- β -naphtylamin und Di- β -naphtylamin, nach Michler's Verfahren, bereitet, entstehen aber — und zwar besonders die Dinaphtylverbindung — nicht so leicht wie die Eingangs erwähnten Chloride.

Die ersten Versuche Kym's zur Gewinnung des symmetrischen Diphenyldi- β -naphtylharnstoffs und des Tetra- β -naphtylharnstoffs aus dem Phenyl- β -naphtylamin und Di- β -naphtylamin mit den diesen Aminen entsprechenden Harnstoffchloriden verliefen resultatlos.

Dagegen wollen B. Kühn und N. Landau³⁾ den quaternären β -Naphtylharnstoff erhalten haben, als sie das in Betracht kommende Chlorid, sowie secundäre Amin mitsamt etwas Zinkstaub auf 190 bis 200° erhitzen. Der Harnstoff soll in gelbbraunen, prismatischen Nadeln krystallisiren und seinen Schmelzpunkt bei 167—169° haben, das ist noch unter demjenigen des Di- β -naphtylamins (171°) und Di- β -naphtylharnstoffchlorids (173°).

Dieser, den Schmelzpunkten der Ausgangssubstanzen — trotz des nahezu verdoppelten Molekulargewichts — so sehr nahegelegene Schmelzpunkt des vermeintlichen quaternären Harnstoffs musste befremden.

Kym⁴⁾ erhielt bei neuen Versuchen, indem er Di- β -naphtylamin und Di- β -naphtylharnstoffchlorid ohne weiteres auf 240—260° erhitzte, in der That den Tetra- β -naphtylharnstoff, der aber andere Eigenschaften besitzt, als Kühn und Landau ihm zuschreiben.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1666; IX, 399; XII, 1165.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 424.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 811.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 1542.

Der Harnstoff bildet wenig deutliche, sandige, weisse Kryställchen, oder auch glänzende, zum Theil verflachte Nadelchen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 294—295°, das ist sehr viel höher als Kühn und Landau ihn angegeben haben.

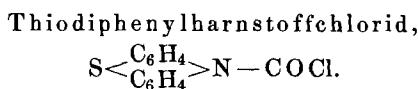
In einer zweiten Publication sagen Kühn und Landau, ihr erstes Präparat hätte an Verharzung gelitten und nun soll der Tetra- β -naphthylharnstoff bei 287—288° (uncorr.) schmelzen.

Ich habe selbst Gelegenheit gehabt, den Tetra- β -naphthylharnstoff darzustellen und muss Kym's Angaben, so auch bezüglich des Schmelzpunktes (295° uncorr.), durchaus bestätigen.

Da Hr. Kym verhindert war, die Untersuchung über secundäre aromatische Harnstoffchloride und quaternäre Harnstoffe fortzusetzen, so habe ich, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz, ihre weitere Ausarbeitung übernommen.

Kym erwähnt schon, übrigens ohne einlässlichere Mittheilung, dass Chlorkohlenoxyd und Thiodiphenylamin unschwer auf einander wirke.

Hierbei bildet sich, wie vorauszusehen war, das



Nach Michler wirken Phosgen und Diphenylamin auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht auf einander ein.

Nicht so verhält sich das Thiodiphenylamin gegen Phosgen.

Ich setzte zu 10 g der Thioverbindung in 250 g Benzol zweimal soviel Phosgen in 20 procentiger Toluollösung als die Theorie verlangt. Die luftdicht verschlossene Lösung blieb circa drei Tage klar und schied später allmählich kleine, lichtgelbliche Nadelchen ab. Nach acht Tagen zeigte sich beim Oeffnen des Kolbens Chlorwasserstoff, aber es war noch viel Phosgen vorhanden. Die abfiltrirten, mit Alkohol gewaschenen, Chlor enthaltenden Nadelchen schmolzen nicht weiter veränderlich bei 171—172°. Ich habe die bräunlich gefärbte benzolische Mutterlauge stark eingeengt. Sie krystallisierte sehr reichlich in gelblichen Blättchen vom Schmelzpunkte (180°) und überhaupt allen Eigenschaften des Thiodiphenylamins.

Viel rascher und glatt reagirt dies Amin mit Phosgen beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Ingredienzienverhältniss wie beim ersten Versuch. $2\frac{1}{2}$ stündige Operationsdauer. Chlorwasserstoff war reichlich entstanden. Die anfangs dunkelbraune, dann blassgelb bis olivengrün gewordene, schliesslich eingeengte Lösung setzte sehr reichlich schwach gelbliche Nadelchen ab und offenbar gleiche, nur weniger reine Krystalle (Menge gering) lieferte die Mutterlauge. Schmelzpunkt der umkrystallisierten Verbindung bleibend 171—172°, und sie stimmte mit dem Product des ersten Versuchs auch sonst überein.

Das Analysenergebniss bewies, dass ich das erwartete Thiodiphenylharnstoffchlorid, $S<\text{C}_6\text{H}_4>\text{N}-\text{COCl}$, in Händen hatte.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	59.66	59.77 pCt.
Wasserstoff	3.06	3.32 >
Chlor	13.58	13.67 >

Dieser Körper krystallisiert aus heissem Alkohol in kleinen, schwach gelblichen, glänzenden, prismatischen Nadelchen, aus Toluol in grösseren und gut ausgebildeten, grünlich gefärbten Prismen. Schmelzpunkt stets 171—172°.

Hr. Dr. Schall war so freundlich, die Krystalle zu messen und ich erlaube mir, ihm auch an dieser Stelle besten Dank dafür zu sagen.

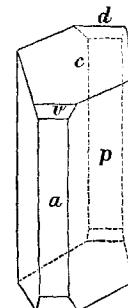
Krystalsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.3615 : 1 : 1.4465.$$

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} a &= (100) \infty P \infty, \quad c = (001) o. P., \quad p = (110) \infty P., \\ v &= (101) P \infty, \quad d = (101) + P \infty. \end{aligned}$$

	Gemessen	Berechnet
$a : c = (100) : (001) = 76^\circ 52\frac{1}{2}'$	—	—
$v : c = (101) : (001) = 27^\circ 38\frac{1}{2}'$	—	—
$a : p = (100) : (110) = 66^\circ 30'$	—	—
$p : c = (110) : (001) = 84^\circ 42'$	$84^\circ 48\frac{1}{3}'$	—
$d : c = (101) : (001) = 35^\circ 8'$	$34^\circ 36\frac{1}{6}'$	—



Habitus prismatisch. Alle Flächen ausser (101) und oft auch (100) gut entwickelt. Zwillingsbildung und Parallelverwachsung nach p . Farbe grünlich mit Glasglanz. Durchsichtigkeit durch Sprünge und Risse gestört. Aus c scheint eine Axe auszutreten.

Von Alkohol und Aether wird das Thiodiphenylharnstoffchlorid bei Siedehitze langsam, aber reichlich, bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig aufgenommen; in Benzol und Toluol löst es sich in der Wärme leicht, in der Kälte spärlich. Die Lösungen sind grünlich gefärbt.

Zwei quantitative Bestimmungen mit (wie auch bei anderen Versuchen) heiss gesättigten, dann über Nacht gestandenen Lösungen brachten folgendes Ergebniss:

1 Theil des Harnstoffchlorids löst sich bei 17.5° in 219 Theilen 96 prozentigem Alkohol und anderseits in 34 Theilen Benzol.

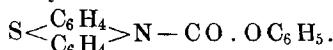
Die Ausbeute an reinem Harnstoffchlorid betrug gut 75 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Versuche, um aus dem Thiodiphenylharnstoffchlorid (nach Analogie der mit verwandten Harnstoffchloriden gemachten Erfahrungen) durch kochende Kali- oder Natronlauge Thiodiphenylamin abzuscheiden, brachten eine dunkle unerquickliche Substanz, die sich nicht reinigen liess, und führten nicht zum Ziel.

Auch die Darstellung des dem Harnstoffchlorid correspondirenden Aethylesters (mittelst Natriumäthylat) hat nicht gelingen wollen.

Dagegen ist leicht und glatt erhaltlich der:

Thiodiphenylcarbaminsäure-Phenylester,



Warne alkoholische Lösungen von Thiodiphenylharnstoffchlorid und Natriumphenylat (die berechneten Mengen) trüben sich beim Vermischen sofort und auf dem Wasserbade hatte sich in kurzer Zeit reichlich Kochsalz abgeschieden. Das Filtrat davon krystallisierte ausgiebig in beinahe ungefärbten, nach dem Umkristallisiren aus heissem Weingeist weissen, glänzenden Nadelchen vom bleibenden Schmelzpunkt 164°.

Ihre Analyse stimmte auf das erwartete Urethan: C₁₉H₁₈NSO₂.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	71.47	71.67 pCt.
Wasserstoff	4.07	4.42 »

Das neue Urethan wird bei Siedehitze von Alkohol und Aether reichlich, von Benzol und Eisessig leicht gelöst.

1 Theil des Urethans erheischt bei 16° zur Aufnahme: 410 Theile Alkohol (96 proc.) oder 50.6 Theile Benzol.

Unsymmetrischer Thiodiphenylharnstoff,



Ammoniak in alkoholischer Lösung, stark überschüssig genommen, wirkte auf das Thiodiphenylharnstoffchlorid nur langsam ein. Doch schieden sich im Laufe einiger Tage etliche Krystalltäfelchen aus, welche bei 182°, nach wiederholter Krystallisation aus Weingeist bleibend bei 201—202° schmolzen und von Chlor frei waren. Die erste Mutterlauge enthielt noch viel unverändertes Chlorid.

Bei Wasserbadtemperatur reagierte oben erwähnte Mischung durchgreifend. Sie schlug in ein paar Stunden aus dem ursprünglichen Rosenroth schliesslich in's Blassgelbe um. Beim Erkalten krystallisierten reichlich lang gestreckte, spitz abgeschrägte, flitterartige, schwach bräunliche Täfelchen, mit eingemischtem Salmiak. Sie wurden abfiltrirt (Mutterlauge a) und, nach dem Waschen mit Wasser, aus Alkohol unter Zu-

satz von Thierkohle krystallisiert, so farblos und schliesslich wieder vom festen Schmelzpunkt 201—202° erhalten.

Die Mutterlauge (a) enthielt noch Salmiak, aber gar kein unverändertes Harnstoffchlorid.

Nach Analysenergebniss war der erwartete Thioharnstoff, C₁₃H₁₀N₂SO, entstanden.

Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff 64.46	64.55 pCt.
Wasserstoff 4.14	4.49 »

Der unsymmetrische Thiodiphenylharnstoff löst sich bei Siedehitze in Holzgeist, Weingeist und Aether langsam aber reichlich, in Benzol leicht.

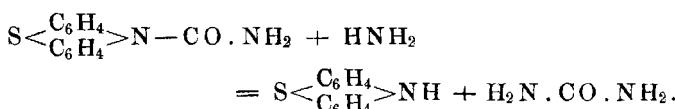
Löslichkeit bei 17.5°: 1 Theil des Harnstoffs in 331.5 Theilen Alkohol (96 proc.) und in 48.4 Theilen Benzol.

Nach Claus¹⁾ werden der symmetrische und unsymmetrische Diphenylharnstoff, der Benzidinharnstoff und noch andere Harnstoffe beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Bildung von Harnstoff zersetzt.

Ich erhitzte den unsymmetrischen Thiodiphenylharnstoff mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak 3 Stunden auf 140—150°. Das Versuchsrohr enthielt eine weinrote Lösung, welche bald reichlich lichtgelbliche Blättchen ausschied (Mutterlauge a). Sie besassen, nach dem Umkristallisiren aus Weingeist, alle Eigenschaften (Schmp. 180°) des Thiodiphenylamins.

Der Verdampfungsrückstand der Mutterlauge (a) löste sich grösstentheils in Wasser. Durch wiederholte Krystallisation aus Weingeist erhielt ich ihn in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 132° des gewöhnlichen Harnstoffs. Mit Salpetersäure bildete das Präparat, wie dieser, ein in glänzenden Blättchen krystallisiertes und in überschüssiger Säure nur wenig lösliches Salz.

Hier nach war der unsymmetrische Thiodiphenylharnstoff zersetzt worden, gemäss Gleichung:



Michler theilt mit, dass sich der unsymmetrische Diphenylharnstoff bei seiner Destillation in Cyansäure und Diphenylamin zerlege.

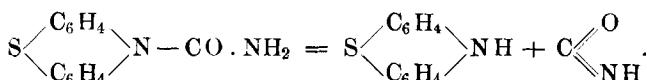
¹⁾ Diese Berichte IX, 693.

In der That war der scharfe Geruch obiger Säure auch bei der Destillation einer kleinen Menge des unsymmetrischen Thiodiphenylharnstoffs nicht zu verkennen. Ich habe hierauf ein paar Gramme des Harnstoffs aus einem Retörtschen in eine etwas Salmiakgeist enthaltende Vorlage abdestillirt. Der feste Theil des Destillats besass, nach der Krystallisation ans Weingeist, alle Eigenschaften des reinen Thiodiphenylamins (Schmelzpunkt 180°) und auch eine Verbrennung stimmte darauf.

Berechnet für Thiodiphenylamin: Kohlenstoff 72.36, Wasserstoff 4.52 pCt.; gefunden 72.81 und 4.55 pCt.

Beim Verdunsten des Salmiakgeistes blieb ein weisser, krystallinischer Rückstand, der aus warmem Alkohol in langen Nadeln anschoss, nun bei 132° schmolz und offenbar gewöhnlicher Harnstoff war.

Der unsymmetrische Thiodiphenylharnstoff erleidet durch höhere Temperatur folgende Spaltung:



Thiotriphenylharnstoff,



Thiodiphenylharnstoffchlorid und Anilin (letzteres schwach überschüssig) wurden in heißer Xylolösung vermischt. Sofort entstand ein weisser Krystallbrei aus salzaurem Anilin. Behufs sicher completer Reaction ist noch kurze Zeit erhitzt, dann filtrirt worden. Bald krystallisierten reichlich schwach blau gefärbte Nadelchen, welche abgewaschen, aus kochendem Weingeist umkrystallisiert, so weiss und glänzend erhalten wurden. Doch färbten sie sich an der Luft lichtröhlich. Schmelzpunkt bleibend 168—169°.

Bei 1½ stündigem Kochen des Thiodiphenylharnstoffchlorids mit Anilin (1:2 Moleküle) in benzolischer Lösung entstand derselbe Körper, aber ein beträchtlicher Theil des Chlorids war noch intact und konnte aus den Mutterlangen zurückerhalten werden.

Das Analysenergebniss bestätigte die vorausgesetzte Formel, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}$.

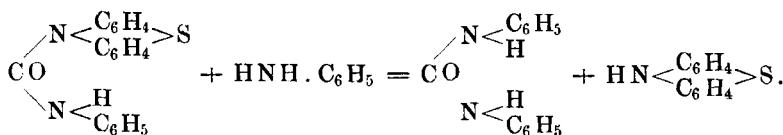
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	71.69	71.46 pCt.
Wasserstoff	4.40	4.58 »

Der Thiotriphenylharnstoff wird bei Siedehitze von Alkohol oder Aether langsam doch reichlich, von Benzol oder Chloroform leicht aufgenommen.

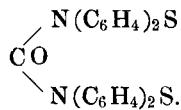
1 Theil des Harnstoffs löst sich bei 17.5° in 387 Theilen Alkohol (96 proc.) oder 26.7 Theilen Benzol.

Durch überschüssiges kochendes Anilin wird der Thiotriphenylharnstoff leicht zersetzt. Direct Thiodiphenylharnstoffchlorid angewandt. Halbstündiges Sieden. Blassgelbe klare Lösung färbte sich beim Erkalten intensiv blau und erstarrte zu einer krystallinischen Masse. Anhängendes Anilin mit verdünnter Salzsäure entfernt. Durch wiederholte Krystallisation aus kochendem Alkohol erhielt ich spießige, zuerst noch schwach blaue, später ganz farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 240° und überhaupt den Eigenschaften des Diphenylharnstoffs. Die erste Mutterlauge (s. o.) lieferte bläuliche, nach dem Umkrystallisieren gelbliche Blättchen, welche offenbar Thiodiphenylamin waren. (Schmelzpunkt 180° .)

Reactionsverlauf:



Dithiotetraphenylharnstoff,



Der quaternäre Harnstoff entstand unschwer beim stärkeren Erhitzen ungefähr gleicher Moleküle von Thiodiphenylharnstoffchlorid und Thiodiphenylamin (3.5 g zu 2.8 g statt 2.66 g) im offenen Kölben. Gegen 220° begann eine bei weiterer Temperaturerhöhung wachsende Chlorwasserstoffentwicklung, welche gegen 260° nach circa 3 Stunden aufhörte. Dicke Schmelze vorhanden. Erstarre zu einer dunklen, krystallinischen, bequem pulvabaren Masse. Das Pulver löste sich leicht in kochendem Benzol und schied sich nach starker Einengung der Lösung als ein gelblicher, krystallinischer Körper aus, welcher bei wiederholter Krystallisation aus heissem Benzol-Alkohol in fast farblose, röhlich schimmernde Nadelchen vom bleibenden Schmelzpunkt 231° überging.

Ich erhielt dieselbe Substanz (Schmp. 231°) auch bei 3 stündigem Erhitzen des Harnstoffchlorids mit Thiodiphenylamin, wieder im Verhältniss von $1:1$ Molekül¹⁾, unter Verschluss mit Xylol auf 240 bis 260° . Ausbeute gut. Doch ist das Verfahren im offenen Gefässe vorzuziehen.

¹⁾ Kym erwähnt gelegentlich (diese Berichte XXIII, 1542): »ich hätte auf 1 Molekül des Thiodiphenylharnstoffchlorids 2 Moleküle Thiodiphenylamin genommen«, was aber nicht richtig ist und auf einem Missverständniß beruht.

Nach Analysenergebniss war der erwartete Dithiotetraphenylharnstoff, $C_{25}H_{16}N_2S_2O$, entstanden.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	70.75	71.21	70.98 pCt.
Wasserstoff	3.78	4.17	4.09 »
Schwefel	15.09	14.99	— »

Der quaternäre Harnstoff löst sich sehr wenig in Alkohol, Aether und Eisessig, mässig in kaltem und sehr leicht in kochendem Benzol.

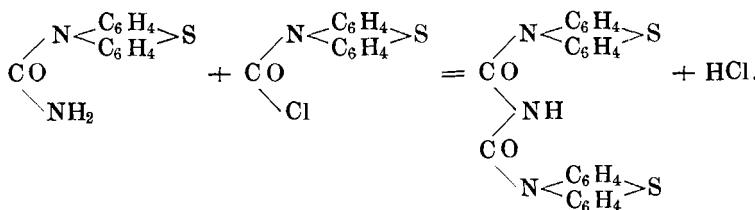
1 Theil des Harnstoffs bedarf bei 17° zur Lösung: 2300 Theile Alkohol (96 proc.) oder 24 Theile Benzol.

Nach Michler²⁾ wird der Tetraphenylharnstoff durch concentrirte Salzsäure bei $240-250^{\circ}$ in Kohlendioxyd und Diphenylamin zerlegt.

Nicht so glatt reagirte unter ähnlichen Umständen (Salzsäure vom Vol.-Gew. 1.2; 4ständiges Erhitzen auf $240-250^{\circ}$) der Dithiotetraphenylharnstoff. Beim Oeffnen des Versuchsrohres entwich unter schwachem Druck Schwefelwasserstoff (Geruch, Bleipapierreaction); Kohlendioxyd fehlte. Die Reinigung des festen, dunkelgrünen Reactionsproductes hat, trotz mehrfacher Versuche, nicht gelingen wollen.

Thiodiphenylharnstoffchlorid und unsymmetrischer Thiodiphenylharnstoff.

Beim Erhitzen einer Mischung obiger Stoffe war ein biuretartiger Körper zu erwarten, nach Gleichung:



Gleiche Moleküle des Harnstoffchlorids und Harnstoffs wurden je 2 und 1 Stunde auf 200 bzw. 280° erhitzt. Chlorwasserstoffbildung nicht zu erkennen. Dicke Schmelze erstarrte zu einer dunklen spröden Masse. Sie löste sich als Pulver leicht in heissem Xylo, mit dunkler Farbe. Diese verschwand beim längeren Kochen mit Thierkohle, bis an einen geringen Rothstich. Beim Erkalten krystallisierte schwach röthliche Nadelchen vom nicht weiter veränderlichen Schmelzpunkt 231° .

²⁾ Diese Berichte IX, 711.

Dieser Schmelzpunkt und überhaupt alle Eigenschaften stimmten auf den Dithiotetraphenylharnstoff, dessen Vorhandensein durch die Elementaranalyse bestätigt wurde.

Berechnet für den quaternären Harnstoff 70.75 und 3.77 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff, gefunden 71.02 und 4.16 pCt.

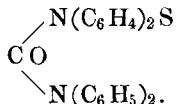
Bereitet man diesen Harnstoff aus dem Harnstoffchlorid und Thiodiphenylharnstoff in einer Eprouvette, so fliegt an den höheren kalten Theilen derselben relativ reichlich Salmiak an.

Möglichlicherweise übrigens konnte der Thiodiphenylharnstoff ohne weiteres Ammoniak abspalten und in das hypothetische Biuret: $\text{HN}[\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}]_2$, dann dieses unter Abspaltung von Cyansäure in den Dithiotetraphenylharnstoff übergehen.

Thiodiphenylharnstoff allein wurde längere Zeit auf 260°, schliesslich 280° erhitzt. Ammoniak nicht wahrzunehmen. Die Darstellung von Dithiotetraphenylharnstoff aus der dunkel und unerquicklich gewordenen Schmelze ist jedoch nicht gelungen.

Hier nach entsteht obiger Harnstoff nur dann, wenn für die Gegenwart des Thiodiphenylharnstoffchlorids gesorgt wird.

Monothiotetraphenylharnstoff,



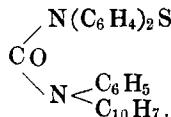
Nahezu gleiche Moleküle Thiodiphenylharnstoffchlorid und Diphenylamin (letzteres schwach überschüssig) wurden auf 220—240° erhitzt. Nach circa 3 Stunden hörte alle Chlorwasserstoffentwicklung auf. Schmelze erstarrte zu einer dunklen festen, völlig krystallinen Masse. Sie löste sich leicht mit gelblicher Farbe in warmem Benzol. Eingeleiteter Chlorwasserstoff fällte etwas Diphenylamin. Ich habe das Filtrat davon abdestillirt, den Rückstand mit etwas Alkohol gewaschen, dann in heissem Alkohol aufgenommen und die Lösung stark eingeengt. Nach einigem Stehen schieden sich reichlich farblose, sechsseitige Plättchen aus, welche ohne Weiteres und mehrfach umkrystallisiert stets bei 163° sinterten und bei 165° schmolzen.

Ihre Analyse bestätigte die erwartete Formel: $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	76.15	76.48 pCt.
Wasserstoff	4.57	5.01 »

Der Thiotetraphenylharnstoff ist in kaltem Alkohol, Aether reichlich, in kaltem Benzol, kochendem Alkohol und Aether leicht, in kochendem Benzol sehr leicht löslich.

Thiotriphenyl- β -naphthylharnstoff,



Angewandt circa gleiche Moleküle Thiodiphenylharnstoffchlorid und Phenyl- β -naphthylamin. Sie wurden an 3 Stunden, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich, auf 240—260° erhitzt. Die krystallinisch erstarrete, spröde Masse, in Benzol gelöst, erlitt durch Chlorwasserstoff keine Fällung. Es wurde abdestillirt. Der rückständige feste bräunliche Körper liess sich durch Extraction mit etwas kaltem und Umlösen aus heissem Weingeist unschwer rein erhalten.

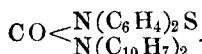
Elementaranalyse:

	Berechnet für C ₂₉ H ₂₀ N ₂ SO	Gefunden	.
Kohlenstoff	78.38	78.43	77.97 pCt.
Wasserstoff	4.50	4.74	4.54 »

Der Thiotriphenylnaphthylharnstoff scheidet sich aus Alkohol ab: in weissen, doch etwas graustichigen, sandartigen bis warzigen Bildungen vom festen Schmelzpunkt 169—170°. Löst sich bei Siedhitze: in Alkohol und Aether leicht, in Benzol und Eisessig sehr leicht.

1 Theil des Harnstoffs erheischt bei 15° zur Aufnahme: 190.7 Theile Alkohol (96 proc.) oder 29.5 Theile Benzol.

Thiodiphenyldi- β -naphthylharnstoff,



Verfahren wurde in der üblichen Weise. Die Mischung aus circa gleichen Molekülen Thiodiphenylharnstoffchlorid und Di- β -naphthylamin entwickelte von etwa 240° an Chlorwasserstoff. Nach 2 Stunden bei 260° Einwirkung zu Ende. Gesammte Reactionsdauer 3 Stunden. Entstanden eine dunkle, in der Kälte harte, spröde Masse. Di- β -naphthylamin nicht mehr nachzuweisen. Weiterer Gang analog dem bei der Darstellung früher besprochener Harnstoffe. Schliesslich ist der muthmaassliche Thiodiphenyldi- β -naphthylharnstoff durch wiederholtes Umlösen aus Benzol-Alkohol gereinigt worden.

Die Analyse stimmte auf diesen Körper: C₃₃H₂₂N₂SO.

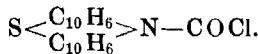
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.18	80.33 pCt.
Wasserstoff	4.45	4.59 »

Der neue Harnstoff schiesst aus Benzol-Alkohol in weissen, warzigen, sandartigen, wenig deutlichen Krystallchen an. Schmelzpunkt 225°. Lösen sich bei Siedhitze in Alkohol und Aether wenig, in Benzol und Eisessig reichlich.

1 Theil des Harnstoffs bedarf bei 16° zur Lösung: 801 Theile Alkohol (96 proc.) oder 181 Theile Benzol.

Ausbeute an Thiodiphenyldi- β -naphthylharnstoff sehr gut.

Thiodi- β -naphthylharnstoffchlorid,



Noch schwieriger als auf das Di- β -naphthylamin selbst wirkt Phosgen auf dessen Monothioderivat ein. Bei Zimmertemperatur, nahezu ebenso auf dem Wasserbade war die Reaction so zu sagen null und auch nach zweistündigem Erhitzen gleicher Moleküle der beiden Ausgangsstoffe (Phosgen in Toluollösung) auf 150° fand sich noch viel unverändertes Amin vor.

Dagegen erfolgte eine durchgreifende Reaction, als ich oben erwähnte Mischung 5 Stunden auf 160—170° erhielt. Reichlich Chlorwasserstoff entstanden; Phosgengeruch fast ganz verschwunden. Versuchsrohr enthielt in dunkler Mutterlauge dunkelbraune verfilzte Nadelchen.

Die Kräställchen wurden durch Umlösen aus kochendem Benzol, dann aus Benzol-Alkohol schliesslich farblos und von festem Schmelzpunkte erhalten. Gleiche, doch schwieriger zu reinigende Substanz lieferten die verschiedenen Mutterlaugen.

Elementaranalyse:

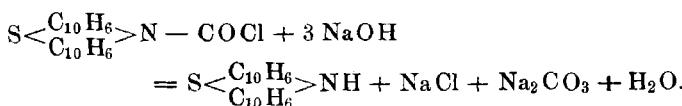
	Ber. für C ₂₁ H ₁₂ NOSCl	Gefunden	
Kohlenstoff	69.70	70.05	69.88 pCt.
Wasserstoff	3.32	3.53	3.60 »
Chlor	9.82	10.03	— »

Das Thiodi- β -naphthylharnstoffchlorid bildet fast weisse, sich am Licht röhrende, verfilzte Nadelchen vom Schmelzpunkt 254—255°. Löst sich in Alkohol oder Aether in der Kälte kaum, in der Siedhitze sehr schwer, in kaltem Benzol spärlich, beim Erhitzen langsam, doch reichlich, in kaltem Xylol nicht unerheblich, in kochendem leicht.

Löslichkeit des Harnstoffchlorids bei 16.5° in Alkohol (96 proc.) und Benzol: 1 Theil in 1420 bzw. 134 Theilen.

Ausbeute befriedigend.

Mit kochender alkoholischer Natronlauge (3 pCt. Natrium in Weingeist aufgenommen) spaltet sich das Harnstoffchlorid gemäss Gleichung:

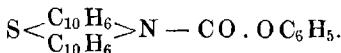


Nach einstündigem Sieden war die organische Ausgangssubstanz noch zum allergrössten Theile nicht gelöst, aber dunkelgrün geworden,

wie auch der Weingeist. — Ich habe durch wiederholte Krystallisation der rückständigen Masse aus kochendem Benzol-Weingeist grünlich-gelbliche, schliesslich hellgelbliche Nadelchen erhalten, welche den Schmelzpunkt (236°) und überhaupt alle Eigenschaften des Thiodi- β -naphtylamins besassen. Auch ihre Analyse stimmte auf diese Thioverbindung, $C_{20}H_{13}NS$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.27	80.33 pCt.
Wasserstoff	4.35	4.67 »

Thiodi- β -naphtylcarbaminsäurephenylester,



Beim Erhitzen des Thiodi- β -naphtylharnstoffchlorids mit alkoholischer Natriumphenylatlösung (wenig mehr als die theoretische Menge) bildete sich eine graue Masse. Ich habe diese nach längerem Kochen abfiltrirt, mit Wasser gewaschen (Wegschaffung von Kochsalz), getrocknet und aus heissem Benzol umgelöst. Neue Krystallisation aus Eisessig brachte ein nicht mehr veränderlich bei 215° schmelzendes Präparat. Seine Analyse bestätigte, dass das erwartete Urethan entstanden war.

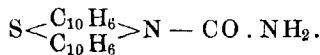
	Ber. für $C_{27}H_{17}NSO_2$	Gefunden
Kohlenstoff	77.32	77.71 pCt.
Wasserstoff	4.06	4.46 »

Das Thiodi- β -naphtylurethan bildet kleine weisse, schwach graustichige Nadelchen. Löst sich in Alkohol und Aether bei Zimmertemperatur sehr schwer, beim Erhitzen schwer, in Benzol, Eisessig in der Kälte spärlich, in der Wärme reichlich.

1 Theil des Urethans bedarf bei 16° zur Aufnahme: 489.5 Theile Alkohol (96 proc.) oder 83 Theile Benzol.

Ausbeute befriedigend.

Unsymmetrischer Thiodi- β -naphtylharnstoff,



Nach Kym¹⁾) reagirt das Di- β -naphtylharnstoffchlorid nur schwierig mit alkoholischem Ammoniak. Noch indifferenter verhält sich das Thiodi- β -naphtylharnstoffchlorid.

Dieses Chlorid und überschüssiges, alkoholisches Ammoniak wirkten bei Wasserbadtemperatur fast nicht auf einander ein. Nach 2 stündigem Erhitzen auf circa 130° fand sich noch viel unverändertes

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 428.

Chlorid vor. Dagegen erfolgte bei 3 stündigem Erhitzen auf 140 bis 145° eine durchgreifende Reaction. Das Verschlussrohr enthielt ausser einer gelblichen Flüssigkeit gelbe, lange, spießige Nadeln. Ich habe sie, nach der Beseitigung von anhängendem Salmiak mit Wasser, durch Krystallisation aus kochendem Benzol nahezu farblos erhalten; an der Luft färbten sie sich grünlich. Sie zersetzen sich bei 215° ohne zu schmelzen. Auch wiederholt umkristallisiertes Präparat zeigte dieses Verhalten.

Die Analyse stimmte auf den erwarteten unsymmetrischen Thiodi- β -naphtylharnstoff: C₂₁H₁₄N₂SO.

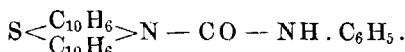
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	73.68	74.00 pCt.
Wasserstoff	4.09	4.36 »

Der neue Thioharnstoff ist in Alkohol, Aether, Benzol in der Kälte beinahe nicht, in siedendem Alkohol und Aether schwer, in siedendem Benzol langsam aber reichlich, in kaltem Xylol wenig, in warmem leicht löslich.

1 Theil des Harnstoffs löst sich bei 17.5° in 1621 Theilen Alkohol (96 proc.) oder in 966 Theilen Benzol.

Ausbeute befriedigend.

Thiodi- β -naphtyl-phenylharnstoff,



Thiodi- β -naphtylharnstoffchlorid wurde in Xylollösung mit der reichlich doppelt molekularen Anilinmenge unter Rückfluss erhitzt. Nach circa einer Viertelstunde begann die Ausscheidung von salzaurem Anilin und nach ungefähr ¾ Stunden war alle Reaction beendet. Die heiss filtrirte Lösung schied eine gelbliche, harte, kristallinische Masse ab. Diese bräunte sich bei 180° und zersetzte sich bei 215—220°, ohne zu schmelzen. Mehrfach umkristallisiertes Präparat verhielt sich nicht anders.

Nach Analysenergebniss war der erwartete tertiäre Harnstoff, C₂₇H₁₈N₂SO, entstanden.

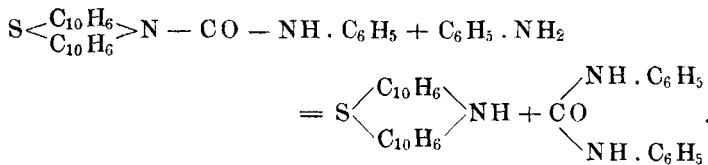
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.51	77.19 pCt.
Wasserstoff	4.30	4.49 »

Der Thiodi- β -naphtylphenylharnstoff löst sich in kaltem Alkohol oder Aether spurenweise, in siedendem sehr schwer, ebenso in kaltem Benzol, in heissem reichlich, in Xylol, Chloroform in der Kälte spärlich, in der Wärme leicht.

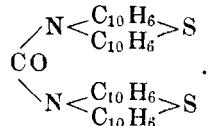
1 Theil des Harnstoffs erheischt bei 17.5° zur Aufnahme: 2752 Theile Alkohol (96 proc.) und 551.5 Theile Benzol.

Durch einstündiges Kochen mit überschüssigem Anilin wurde der geschwefelte Harnstoff (oder besser direct Thiodi- β -naphthylharnstoffchlorid anzuwenden) gänzlich zersetzt. Die erkaltete noch klare Lösung schied mit verdünnter überschüssiger Salzsäure eine bräunliche krystallinische Masse aus. Ich erhielt durch Krystallisation dieser aus warmem Benzol zuerst grünliche Nadelchen und nach starker Concentration der Mutterlauge schwach gelbliche, glänzende, spießige Nadeln. Die ersten Krystalle erlangten beim Umkrystallisiren alle Eigenschaften des Thiodi- β -naphthylamins (Schmelzpunkt 236°), die zweiten diejenigen des Carbanilids (Schmelzpunkt 240°).

Und demgemäß hatte folgende Reaction stattgefunden:



Dithiotetra- β -naphthylharnstoff,



Zur Darstellung dieses Harnstoffs erhitzte ich nahezu gleiche Moleküle Thiodi- β -naphthylharnstoffchlorid und Thiodi- β -naphthylamin in Xylo 5 Stunden auf 280°. Beim Oeffnen des Einschmelzrohres Chlorwasserstoff bemerkbar. Rohrinhalt eine bräunlichgelbe, durchweg krystallinische Masse. Sie wurde abgesogen, mit Alkohol gewaschen, dann aus heissem Xylo umgelöst und so als ein gelblicher, sandartiger, sehr hoch schmelzender Körper erhalten. Ich habe ihn aus viel kochendem Benzol umkrystallisiert.

Das Analysenresultat stimmte auf den vorausgesetzten Harnstoff: $\text{C}_{41}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}$.

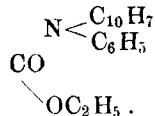
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	78.84	78.74 pCt.
Wasserstoff	3.85	4.03 »
Schwefel	10.25	10.14 »

Der neue quaternäre Harnstoff krystallisiert aus Benzol bei langsamer Ausscheidung in gelblichen, glänzenden Blättchen bis nahezu Tafeln; sein Schmelzpunkt liegt über 350°. Er ist in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig spurenweise, bei Siedhitze sehr schwer, in kaltem Xylo spärlich, in warmem erheblich löslich.

Ausbeute befriedigend.

Charakteristisch für die Harnstoffe mit der Gruppe $N < \begin{smallmatrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{smallmatrix} > S$ ist eine dem Thiodi- β -naphtylamin durch concentrirte Schwefelsäure ertheilte Violettfärbung, welche sie ganz ähnlich diesem zeigen.

Phenyl- β -naphtylcarbaminsäure-Aethylester,



Circa gleiche Moleküle Phenyl- β -naphtylharnstoffchlorid und Natriumäthylat wurden in warmer alkoholischer Lösung vermischt. Sofortige und schliesslich reichliche Ausscheidung von Kochsalz. Die nach halbstündigem Sieden davon filtrirte Lösung krystallisierte bald ausgiebig in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche direct und desgleichen nach neuer Krystallisation bei 93° schmolzen.

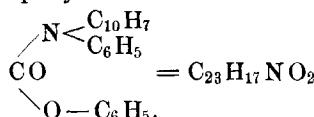
Das Analysenergebniss stimmte auf den erwarteten Ester: $C_{19}H_{17}NO_2$.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	78.35	78.17	78.24 pCt.
Wasserstoff	5.84	6.17	5.89 »

Das obige Urethan löst sich ziemlich leicht in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Aether, sehr leicht auch in der Kälte in Benzol.

Ausbeute gut.

Phenyl- β -naphtylcarbaminsäure-Phenylester,



Ausgangsstoffe: Phenyl- β -naphtylharnstoffchlorid und Natriumphenylat. Verfahren wie bei Darstellung des gerade vorhin erwähnten Esters. Das heisse Filtrat vom Kochsalzniederschlag schied in reichlicher Menge weisse, einzeln auftretende Nadeln ab, welche durch erneute Krystallisation aus Alkohol vom festen Schmelzpunkt 149° erhalten wurden.

Elementaranalyse:

Ber. für obige Formel	Gefunden	
Kohlenstoff 81.41	81.23	81.71 pCt.
Wasserstoff 5.02	5.15	5.21 «

Der Carbaminsäure-Phenylester löst sich bei Lufttemperatur in Alkohol und Aether sehr wenig, in Benzol und Eisessig spärlich, beim Erhitzen in den zwei ersten Flüssigkeiten leicht, in den zwei letzten sehr leicht.

1 Theil des Phenylesters bedarf bei 17° zur Lösung: 278 Theile Alkohol (96 proc.) oder 43.4 Theile Benzol.

Der Ester geht bei hoher Temperatur zum grossen Theil unverändert über. Noch unter 400° zwar wurde Kohlendioxyd bemerkbar; gegen 450° destillirte in grosser Menge ein dickes, bräunliches, stark nach Phenol riechendes Oel, oberhalb 460° folgte ein ganz dunkler, ölicher Körper, dessen Reinigung nicht hat gelingen wollen.

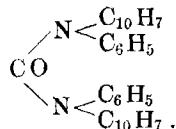
Das Hauptdestillat erstarrte bald zu einer krystallinischen Masse, welche von etwas Phenol (dieses schliesslich mit Wasser überdestillirt und als Tribromphenol nachgewiesen) und von schmierigen Theilen durch Aether befreit, dann aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurde. Ich erhielt so Nadeln vom Schmelzpunkt 149° des ursprünglichen Urethans und überhaupt von allen seinen Eigenschaften. (Eine Verbrennung bestätigte die Gegenwart des Urethans.)

Bei einem zweiten Versuch wurde der Phenyl- β -naphtylcarbaminsäure-Phenylester 2 Stunden rückfliessend erhitzt und dann destillirt. Der grösste Theil des Esters war auch jetzt noch unverändert.

Wie sich voraussehen liess, wird der Ester bei der Destillation mit Natron-Kalk durchgreifend zersetzt, unter Bildung von Metallcarbonat, von Phenyl- β -naphtylamin und Phenol.

Versuche, um den Phenyl- β -naphtylcarbaminsäure-Phenylester durch überschüssiges alkoholisches Ammoniak oder überschüssiges Anilin zu spalten, fielen negativ aus. Der Ester widerstand diesen Agentien durchaus, selbst beim vierstündigen Erhitzen auf 270° .

Symmetrischer Diphenyldi- β -naphtylharnstoff,



Ich erhitzte nahezu gleiche Moleküle Phenyl- β -naphtylharnstoffchlorid und Phenyl- β -naphtylamin ca. 3 Stunden auf $240-260^{\circ}$. Gegen 220° trat die Entwicklung von Chlorwasserstoff ein, welche bei 260° nach ungefähr 2 Stunden aufhörte. Die homogene Schmelze erstarrte bald zu einer dunklen, glasartigen, durchweg krystallinischen Masse, welche sich als Pulver in heissem Benzol leicht löste. Chlorwasserstoff erzeugte in der Lösung keinen Niederschlag, wonach Phenyl- β -naphtylamin abwesend sein musste. Der bräunliche harte Destillationsrückstand vom Benzol wurde mit etwas Alkohol gewaschen, dann aus heissem Alkohol wiederholt krystallisiert und so vom constanten Schmelzpunkt $185-186^{\circ}$ erhalten.

Analysirt bei 120° getrocknetes Präparat. Das Ergebniss stimmte auf die erwartete Verbindung: $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	85.34	85.71 85.33 pCt.
Wasserstoff	5.17	5.62 5.38 «

Dieser Diphenyldi- β -naphthylharnstoff krystallisiert aus Alkohol in schwach gelblichen, grossen, polyedrischen Körnern mit abgerundeten Ecken und Kanten und zum Theil glänzenden Flächen.

Löst sich: in kaltem Alkohol und Aether wenig, in Benzol bei Zimmertemperatur reichlich, in der Wärme sehr leicht.

1 Theil des Harnstoffs erheischt bei 18.5° zur Aufnahme 102 Theile Alkohol (96 proc.) und 17 Theile Benzol.

Ausbeute an Harnstoff sehr gut.

Spaltung des Diphenyldi- β -naphthylharnstoffs durch Salzsäure.

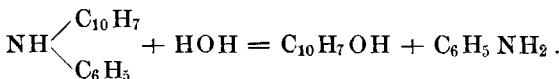
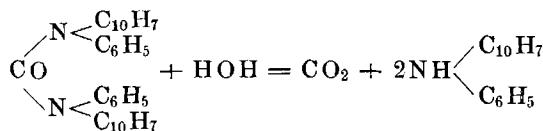
Nach Michler¹⁾ zersetzt concentrirte Salzsäure den Tetraphenylharnstoff bei circa 250° in Kohlendioxyd und Diphenylamin.

Sinnverwandte Spaltung war e. p. auch für den Diphenyldi- β -naphthylharnstoff anzunehmen, aber das hierbei gebildete Phenyl- β -naphthylamin musste, soweit Mittheilungen von Friedländer²⁾ schliessen lassen, weiter in β -Naphtol und Anilin zerlegt werden.

Diphenyldi- β -naphthylharnstoff wurde mit überschüssiger concentrirter Salzsäure circa 4 Stunden auf 240—250° erhitzt. Beim Oeffnen des Verschlussrohres entwich reichlich Kohlendioxyd. Rohrinhalt: eine dunkle, feste, offenbar erstarrte Masse und darüber eine von feinen, weissen Blättchen erfüllte, beinahe farblose Flüssigkeit. Letztere, abfiltrirt, schied mit Lauge ein Oel aus, welches nach allen Eigenschaften (Chlorkalkreaktion u. s. w.) Anilin sein musste. Auch kry stallisierte das mittelst Essigsäureanhydrid bereitete Acetyl derivat in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 114°.

Der oben erwähnte, feste Körper schoss aus vielem heissem Wasser in Blättchen an und sublimirte ebenso. Schmelzpunkt durchweg 121°. Lauge wirkte lösend und beim Erwärmen mit Lauge und Chloroform trat schöne Blaufärbung ein. Zweifelsohne war auch β -Naphtol vorhanden.

Der Diphenyldi- β -naphthylharnstoff spaltet sich also beim Erhitzen mit Salzsäure im Sinne der Gleichungen:



¹⁾ Diese Berichte IX, 715.

²⁾ Diese Berichte XII, 2088.

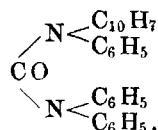
Spätere Versuche zeigten, dass eine totale Zersetzung des gemischten quaternären Harnstoffs durch Salzsäure nicht unterhalb 240—250° stattfindet. Nach 5—6 stündigem und auch länger fortgesetztem Erhitzen auf 200—210° war die Spaltung eine nur theilweise und liess sich noch ziemlich viel unveränderter Harnstoff nachweisen.

Gegen Ammoniak und gegen Anilin verhält sich der Diphenyl-di- β -naphthylharnstoff ebenso inaktiv, wie der Phenylester der Phenyl- β -naphthylcarbaminsäure. Er wird durch diese Basen bei 270° noch gar nicht verändert.

Auch ganz concentrirte wässerige Kalilauge wirkte auf obigen Harnstoff bei 240—250° noch nicht ein.

Besonders bemerkenswerth ist die Feuerbeständigkeit des symmetrischen Diphenyldi- β -naphthylharnstoffs. Er destillirt oberhalb 460°, auch wenn 2 stündiges, rückfliessendes Sieden vorausgegangen war, so gut wie unverändert über.

Triphenyl- β -naphthylharnstoff,



Dargestellt durch 3 stündiges Erhitzen nahezu gleicher Moleküle von Phenyl- β -naphthylharnstoffchlorid und Diphenylamin. Gegen 200° begann schwache Chlorwasserstoffentwicklung, welche bei weiterer Temperaturerhöhung zunahm und um 240° nach 2 Stunden aufhörte. Die homogene Schmelze erstarrte bald zu einer dunklen, durchweg krystallinischen, auch in kaltem Benzol leicht löslichen Masse. Chlorwasserstoff fällte aus der Lösung etwas noch unverändertes Diphenylamin. Das Filtrat davon hinterliess beim Abdestilliren einen bräunlichen, festen Körper, welcher mit etwas verdünntem Alkohol gewaschen, dann aus heissem Alkohol wiederholt krystallisiert und so von festem Schmelzpunkte erhalten wurde.

Untersucht bei 100—110° getrocknete Substanz.

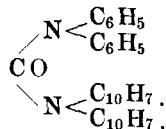
Ihre Analyse stimmte auf den erwarteten Triphenyl- β -naphthylharnstoff, C₂₉H₂₂N₂O.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	84.06	84.10 pCt.
Wasserstoff	5.31	5.67 «

Dieser Harnstoff bildet einen schwachgelblichen, krystallinischen, pulverigen Körper, welcher constant bei 128° schmilzt. Er ist in Alkohol und Aether schon in der Kälte leicht, in Benzol sehr leicht löslich.

Ausbeute befriedigend.

Unsymmetrischer Diphenyldi- β -naphtylharnstoff,



Ich habe diesen Harnstoff nach zwei Verfahren:

- a) aus Diphenylharnstoffchlorid und β -Dinaphtylamin,
- b) aus Di- β -naphtylharnstoffchlorid und Diphenylamin

dargestellt.

a) 3 g reines Diphenylharnstoffchlorid wurden mit 3.5 g (bei gleichen Molekülen 3.48 g) β -Dinaphtylamin circa 3 Stunden bis auf 220° erhitzt. Gegen 200° begann die Chlorwasserstoffentwicklung, welche bei 220° nach circa 2 Stunden aufhörte. Die Schmelze erstarrte nur ziemlich langsam zu einer spröden, bräunlichen, in Benzol unter gelblicher Farbe sehr leicht löslichen Masse. Trockener Chlorwasserstoff fällte aus dem Benzol ziemlich ausgiebig salzaures Di- β -naphtylamin. Der Abdampfungsrückstand des Filtrats ist mit verdünntem Weingeist gewaschen, dann wiederholt unter Erhitzen umgelöst worden. Ich erhielt so einen pulverig-krystallinischen, zwar noch etwas braunstichigen Körper, der aber schliesslich unwandelbar bei 103—104° schmolz.

b) Angewandt nahezu gleichmolekulare Mengen von β -Dinaphtylharnstoffchlorid und Diphenylamin. Nicht erwarteter Weise wirkten diese Stoffe schwieriger auf einander ein, als die sub a genannten Körper.

Bei 3—4 stündigem Erhitzen der Mischung auf 220° und selbst auf 240° entwich allerdings reichlich Chlorwasserstoff, aber die Reaction griff doch nicht durch und bei Verarbeitung der Umsetzungsmasse fand sich noch unverändertes Harnstoffchlorid reichlich vor. Ich habe daher bei weiteren Versuchen 3 Stunden auf 260° erhitzt. Die erstarrte und gepulverte Masse löste sich leicht in Benzol. Noch spärlich vorhandenes Diphenylamin wurde als Salzsäureverbindung gefällt. Den Verdampfungsrückstand vom Filtrat löste ich in kochendem Weingeist. Beim Erkalten schied sich in geringer Menge ein gelbes krystallinisches Pulver aus, welches durch wiederholtes Umkristallisiren aus Benzol-Weingeist nahezu weiss erhalten wurde und nun den Schmelzpunkt 293—294° sowie alle Eigenschaften des Kymischen Tetra- β -naphtylharnstoffs, CO[N(C₁₀H₇)₂], aufwies.

Das alkoholische Filtrat von der rohen Tetranaphtylverbindung schied, nach genügender Concentration, einen noch gelben, pulverigen Körper aus, welcher durch wiederholte Krystallisation weiss wurde und den festen Schmelzpunkt 103—104° erreichte. Ich hatte offenbar dieselbe Verbindung wie sub a erhalten, nur dass früher die völlige Entfärbung nicht hatte gelingen wollen.

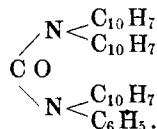
Die Analyse der Präparate a und b (bei 120° getrocknet), ergab gleichartige und auf den erwarteten Diphenyldi- β -naphthylharnstoff, C₃₃H₂₄N₂O, stimmende Resultate.

	Berechnet	Gefunden	
		a	b
Kohlenstoff	85.34	85.11	84.92 pCt.
Wasserstoff	5.18	5.51	5.42 «

Der unsymmetrische Diphenyldi- β -naphthylharnstoff ist in Alkohol und Aether bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht, beim Erwärmen leicht löslich, nicht anders in kaltem Benzol, in warmem löst er sich sehr leicht.

Ausbeute an reiner Verbindung nach keiner der beiden Methoden befriedigend.

Phenyltri- β -naphthylharnstoff,



Di- β -naphthylharnstoffchlorid und Phenyl- β -naphthylamin wurden zu gleichen Molekülen erhitzt. Gegen 240° begann reichliche Chlorwasserstoffentwicklung, welche nach circa 3 Stunden aufhörte. Schliessliche Temperatur 260°. Die Schmelze erstarrte rasch zu einer bräunlichen, spröden, durchweg krystallinischen Masse. Sie ging durch warmes Benzol leicht in Lösung. Diese erfuhr durch Chlorwasserstoff keine Fällung. Phenyl- β -naphthylamin also nicht vorhanden. Der Destillationsrückstand aus Benzol wurde mit etwas Weingeist gewaschen und durch Umlösen zuerst aus heissem Alkohol noch bräunlich gefärbt, dann aus heissem Eisessig weiss und von festem Schmelzpunkte erhalten.

Das Analysenergebniss stimmte auf den Phenyltri- β -naphthylharnstoff, C₃₇H₂₆N₂O.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	86.38	86.01 pCt.
Wasserstoff	5.06	5.21 «

Die Phenyltrinaphthylverbindung bildet, aus Eisessig angeschossen, weisse, sandartige, feinkörnige und wenig deutliche Krystallchen, welche constant bei 168° schmelzen. Sie löst sich in der Kälte in Alkohol und Aether wenig, in Benzol und Eisessig mässig, beim Erhitzen in den zwei ersten Flüssigkeiten reichlich und in den beiden letzten leicht.

1 Theil des Harnstoffs bedarf bei 16° zur Lösung: 109.5 Theile Weingeist (96 proc.) oder 22 Theile Benzol.

Verhalten von Carbazol zu Phosgen.

Varierte Versuche zur Darstellung des dem Carbazol (Diphenylenimid) correspondirenden Harnstoffchlorids hatten keinen Erfolg.

Bei 100, 150 und 200° wirkte das Phosgen auf Carbazol so gut wie nicht ein; ich erhielt immer wieder den ursprünglichen Körper, obwohl bei letzterer Temperatur etwas Chlorwasserstoff entstanden war. Als die Temperatur auf 250° erhöht wurde, bildete sich kohlige Substanz und ein Theil des Carbazols blieb doch unverändert.

Auch bei Anwendung von Carbazol-Kalium ist die Darstellung eines Harnstoffchlorids nicht gelungen.

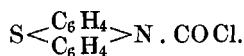
Zusammenfassung.

Normal aromatische secundäre Harnstoffchloride und namentlich quaternäre Harnstoffe sind nur wenige bekannt.

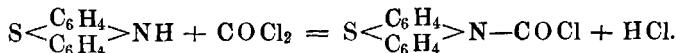
Die Kenntniss neuer Repräsentanten dieser beiden Körperklassen musste wünschenswerth sein.

Ich habe die Harnstoffchloride nach üblichem Verfahren aus Phosgen und normal aromatischen secundären Aminen, die Harnstoffe aus letzteren und den Chloriden dargestellt.

Thiodiphenylharnstoffchlorid,



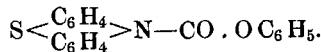
Thiodiphenylamin und Phosgen (die doppelt molekulare Menge) in benzolischer Lösung wirken in der Kälte nur sehr langsam, aber beim Erwärmen relativ rasch auf einander ein, nach Gleichung:



Neues Harnstoffchlorid bildet schwach gelbliche Nadelchen oder eventuell grössere und gut ausgestaltete grünliche Prismen; schmilzt bei 171—172°.

Verwandelt sich mit warmer alkoholischer Natriumphenylatlösung glatt in:

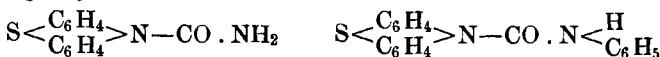
Thiodiphenylcarbaminsäure-Phenylester,



Weisse, glasglänzende, bei 164° schmelzende Prismen.

Mit alkoholischem Ammoniak reagirt Chlorid ungenügend bei gewöhnlicher Temperatur, durchgreifend auf dem Wasserbade, mit Anilin unvollständig in kochendem Benzol, vollständig in kochendem

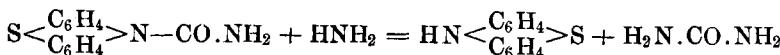
Xylool. Hierbei erhalten unsymmetrischer Thiodiphenylharnstoff und Thiotriphenylharnstoff:



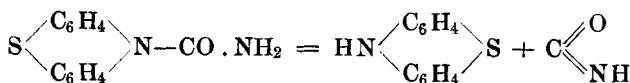
Die Diphenylverbindung bildet langgestreckte, flitterartige Täfelchen vom Schmelzpunkt 201—202°, der Triphenylkörper weisse, glänzende, bei 168—169° schmelzende Nadelchen.

Mit alkoholischem Ammoniak bei 140—150° zersetzt sich die erste Substanz in gewöhnlichen Harnstoff und Thiodiphenylamin, die zweite und kochendes Anilin liefern eben dieses Amin und Carbanilid.

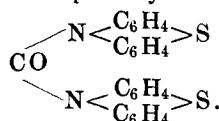
Beispielsweise:



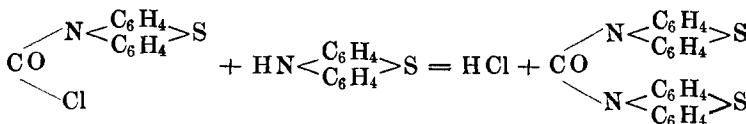
Beim stärkeren Erhitzen zerfällt Thiodiphenylharnstoff in Cyan-säure und Thiodiphenylamin:



Dithiotetraphenylharnstoff,

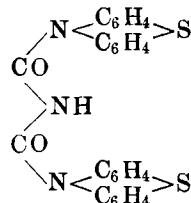


Dargestellt aus Thiodiphenylamin und seinem Harnstoffchlorid wie direct, so in Xyloollösung bei 260°.



Nahezu farblose, schwach röthlich schimmernde Nadelchen. Lösen sich in Alkohol wenig, in Benzol reichlich.

Beim Erhitzen von Thiodiphenylharnstoffchlorid und Thiodiphenylharnstoff erhielt ich an Stelle des erwarteten Biurets:

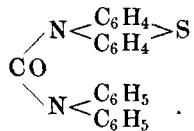


und von Chlorwasserstoff, offenbar in Folge weiterer Zersetzung, neben Salmiak als Hauptproduct:

Dithiotetraphenylharnstoff.

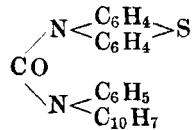
Entsteht nur aus einer Mischung des Thiodiphenylharnstoffs mit Harnstoffchlorid, nicht aus ersterem allein.

Thiotetraphenylharnstoff,



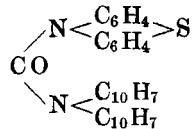
Bereitet aus Diphenylamin und Thiodiphenylharnstoffchlorid. — Kleine, farblose, sechseckige Plättchen. Sintern bei 163°, schmelzen bei 165°.

Thiotriphenyl- β -naphthylharnstoff,



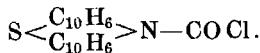
Ausgangssubstanz: Obiges Chlorid und Phenyl- β -naphtylamin. — Weisse, sandartige bis warzige Kryställchen. Schmelzpunkt 169—170°.

Thiodiphenyldi- β -naphthylharnstoff,



Ausgangssubstanzen: Thiodiphenylharnstoffchlorid und Di- β -naphtylamin. — Weisse sandartige, bei 225° schmelzende Kryställchen. Im Ganzen wenig löslich. Löslichkeit viel geringer und sehr viel geringer als diejenige des letzten resp. vorletzten Harnstoffs.

Thiodi- β -naphthylharnstoffchlorid,

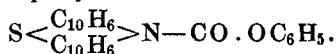


Angewandt gleiche Moleküle Thiodi- β -naphtylamin und Phosgen (in Toluollösung). Beste Darstellungstemperatur: 160—170°. — Nahezu weisse, sich röhrende, im Ganzen spärlich lösliche Kryställchen. Schmelzpunkt 254—255°.

Mit kochender alkoholischer Natriumäthylatlösung zersetzt sich Chlorid unter Bildung von Metallsalzen und von Thiodinaphthylamin.

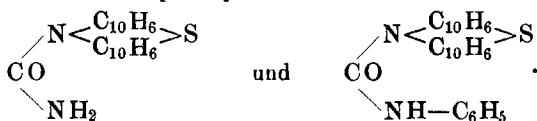
Bei Anwendung von alkoholischer Natriumphenylatlösung erhalten:

Thiodi- β -naphthylcarbaminsäure-Phenylester,



Kleine, weisse, etwas graustichige Nadelchen. Schmelzpunkt 215°. Alkoholisches Ammoniak, anderseits Anilin (in Xylool) lassen aus dem Harnstoffchlorid bei 140° entstehen:

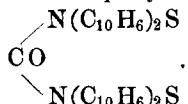
Unsym. Thiodi- β -naphthylharnstoff und Thiodi- β -naphthyl-phenylharnstoff,



Beides krystallisiert, wie der Carbaminsäureester, im Ganzen spärlich lösliche Körper.

Zersetzen sich bei circa 220° ohne zu schmelzen. Kochendes Anilin führt sie über in: Carbanilid und Thiodi- β -naphthylamin.

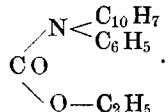
Dithiotetra- β -naphthylharnstoff,



Ausgangsstoffe: Thiodi- β -naphthylamin und dessen Harnstoffchlorid. Erforderliche Temperatur gegen 280°. Bildet bei langsamer Krystallisation gelbliche glänzende Blättchen bis nahezu Tafeln. Ist sehr wenig löslich. Schmilzt oberhalb 350°.

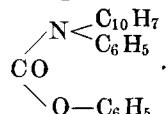
Hier zunächst einige Derivate des Phenyl- β -naphthylharnstoffchlorids.

Phenyl- β -naphthylcarbaminsäureäthylester,



Angewandt: Chlorid und Natriumäthylat. Weisse, seidenglänzende, lange Nadeln. Schmelzpunkt 93°.

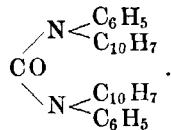
Phenylester obiger Carbaminsäure,



Ausgangssubstanzen: Chlorid und Natriumphenylat. — Weisse, einzeln auftretende Nadeln. Schmilzt bei 149°. Destilliert bei circa

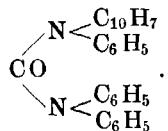
450° grösstentheils unverändert. Bleibt bei 270° durch Ammoniak bzw. Anilin unangegriffen.

Symm. Diphenyldi- β -naphthylharnstoff,



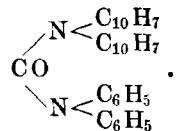
Ausgangssubstanzen: Gleiche Moleküle Phenyl- β -naphthylharnstoffchlorid und Phenyl- β -naphtylamin. Versuchstemperatur $240-260^{\circ}$. — Schwach gelbliche, grosse, polyédrische Körner mit abgerundeten Ecken und Kanten. Schmelzpunkt $185-186^{\circ}$. — Harnstoff siedet fast unzersetzt oberhalb 460° . — Zerfällt durch conc. Salzsäure bei 250° in: Anilin, β -Naphtol und Kohlendioxyd. Anilin und alkoholisches Ammoniak wirken auch bei $270-300^{\circ}$ nicht ein.

Triphenyl- β -naphthylharnstoff,



Ausgangssubstanzen: Chlorid wie oben und Diphenylamin. — Schwach gelbliches, krystallinisches Pulver. Schmelzpunkt 128° .

Unsym. Diphenyldi- β -naphthylharnstoff,



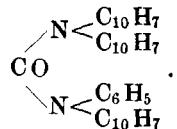
Ausgangssubstanzen:

- a) Diphenylharnstoffchlorid und Di- β -naphtylamin.
- b) Di- β -naphthylharnstoffchlorid und Diphenylamin.

Letztere Mischung reagiert erheblich schwieriger als erstere. Nebenproduct: Tetra- β -naphthylharnstoff.

as-Diphenyldi- β -naphthylharnstoff bildet weisses, krystallinisches Pulver. Schmilzt schon bei $103-104^{\circ}$. Löst sich auch viel leichter als der isomere symm. Harnstoff.

Phenyltri- β -naphthylharnstoff,



Ausgangssubstanzen: Di- β -naphthylharnstoffchlorid und Phenyl- β -naphthylamin. — Sandartige, feinkörnige, undeutliche Kryställchen. Schmelzpunkt 168°.

Bereitung eines von Carbazol abgeleiteten Harnstoffchlorids ist misslungen. Phosgen wirkte auf Carbazol auch bei hoher Temperatur nicht genügend ein.

Zürich, Universitäts-Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

472. Edgar F. Smith und Robert H. Bradbury:
Bestimmung von Molybdän- und Wolframsäure.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die für die Bestimmung dieser Säuren vorgeschlagenen Gewichtsmethoden beschränken sich fast ausschliesslich auf die Anwendung ihrer Quecksilber- und Bleiverbindungen. (Berzelius, Gibbs, Zethnow und Chatard.) Wir hielten es für wahrscheinlich, dass andere Molybdän- und Wolframverbindungen gleich vortheilhaft oder vielleicht mit noch mehr Vortheil für diesen Zweck verwendet werden könnten. Wir machten daher eine Reihe von Versuchen mit Baryum-, Calcium-, Strontium-, Blei-, Silber-, Kobalt-, Wismuth- und Cadmiumsalzen. Lösungen von bekanntem Gehalt an reinem molybdänsauren und wolframsauren Natron wurden hierzu verwandt.

1. Fällen der Säuren als Baryumsalze.

Molybdänsaurer Baryt. — Dieses Salz scheidet sich aus kalten Lösungen von molybdänsaurem Natron bei Zusatz von Chlorbaryum ab. Es löst sich ohne Rückstand in Säuren. Wenn die saure Lösung eine Zeit lang auf einer warmen Eisenplatte digerirt wird, nimmt dieselbe eine bläuliche Farbe an. Molybdänsaurer Baryt löst sich leichter in einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Ammoniak als in reinem Wasser.

Eine Bestimmung der Löslichkeit von molybdänsaurem Baryt in Wasser wurde nach der Methode von Victor Meyer ausgeführt und